

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

公告本

304901

申請日期	85.8.16
案 號	85/10022
類 別	Int. Cl ⁶ B08B ³ /08

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	洗淨半導體裝置之洗淨液及使用該洗淨液之洗淨方法
	英 文	CLEANING SOLUTION FOR CLEANING SEMICONDUCTOR DEVICE AND CLEANING METHOD USING THE SAME
二、發明 人	姓 名	南載虞
	國 籍	韓 國
	住、居所	大韓民國京畿道水原市八達區梅灘洞1176-13番地
三、申請人	姓 名 (名稱)	韓商・三星電子股份有限公司
	國 籍	韓 國
	住、居所 (事務所)	大韓民國京畿道水原市八達區梅灘洞416番地
	代 表 人 姓 名	金光浩

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:

洗淨半導體裝置之洗淨液及使用該洗淨
液之洗淨方法)

半導體裝置之洗淨液包括含水的氨(NH_4OH)、甲醇(CH_3OH)、氫氟酸(HF)及去離子水(H_2O)。該洗淨液可藉由單純混合各別的組成物而生產。同時，該洗淨液可在短時間去除聚合物及微粒，而不會蝕刻及傷害被清潔之金屬層。因此，因為簡化了半導體裝置之洗淨方法，降低了處理成本及增加產量及可靠性。

英文發明摘要(發明之名稱:

CLEANING SOLUTION FOR CLEANING
SEMICONDUCTOR DEVICE AND CLEANING
METHOD USING THE SAME)

A cleaning solution of a semiconductor device is composed of aqueous ammonia (NH_4OH), methanol (CH_3OH), hydrofluoric acid (HF) and deionized water (H_2O). The cleaning solution can be manufactured by simply mixing the respective compositions. Also, the cleaning solution can strip polymers and particles within a short time, without etching or damaging the cleaned metal layers. Therefore, since the cleaning process of a semiconductor device is simplified, the processing cost is reduced and the yield and reliability are improved.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

(由本局填寫)

A6
B6

韓國(地區) 申請專利, 申請日期: 1995, 8, 18 案號: 95-25459, ☐有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： _____，寄存日期： _____，寄存號碼： _____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關洗淨半導體裝置之一種洗淨液，更詳細地，係有關洗淨半導體裝置之金屬層之一種洗淨液及使用該洗淨液之洗淨方法。

生產半導體裝置時，當半導體裝置變得高度整合時，很重要地在電路配線時去除缺陷。因此，洗淨方法重複地在裝置上進行，在其生產過程可達數十次。該洗淨方法去除灰塵、微粒、有機物質、無機物質及各種重金屬離子。即，該洗淨方法之進行目的係除去半導體裝置電路板之不利的外來物質，及在該洗淨方法中廣泛地包括一種蝕刻方法。

在洗淨其上具有金屬層的半導體受質時，洗淨溶液包括一種胺如氨基乙基嘔啉，異丙基胺，羥乙基嗎啉，氨基醇，二乙烯三胺，及一種溶劑如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)，二甲基亞砷(DMSO)，二甲基乙醯胺(DMAC)，AMF，磷酸鹽，BLO，或其混合物，係用於去除於形成在金屬層上的光電接觸孔及金屬層間的金屬間介電膜所產生的聚合物。

然而，在這種情況下，實質的金屬層是化學侵蝕的，其使得無法維持如所設計的電阻及導電性。為了將對金屬層之侵蝕減至最小及輕易地去除在乾燥蝕刻法中所產生的聚合物，在洗淨方法中使用另一種洗淨液，即含有DMAC及二乙醇胺之NP-935。然而，這種溶液去除微粒的能力差。因此，在上述洗淨方法後，需要進行進一步洗淨的方法，其採用專門用來去除微粒的洗淨液，稱作SC-1，包括氫(NH₄OH)，過氧化氫(H₂O₂)及去離子水(DI-H₂O)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

為了解決上述問題，因此本發明之目標之一為提供以不會腐蝕金屬層一種單一洗淨方法而能去除聚合物及微粒之一種洗淨液。

本發明的另一個目標為提供使用該洗淨液之用於半導體裝置之一種洗淨方法。

為了達成第一個目標，提供用於洗淨半導體裝置之金屬層之一種洗淨液，該溶液包括含水的氨(NH_4OH)，甲醇(CH_3OH)，氫氟酸(HF)及去離子水(H_2O)。

該洗淨液之 NH_4OH ， CH_3OH 及 H_2O 之混合比例為1比1~50比0.1~50體積。 HF 對 NH_4OH ， CH_3OH 及 H_2O 之混合溶液為1~10,000ppm比1。

為了達成本發明之第二個目標，提供了洗淨半導體受質上的金屬層之一種方法，該方法包括洗淨其上形成有金屬層之半導體受質之步驟，使用由含水的氨(NH_4OH)，甲醇(CH_3OH)，氫氟酸(HF)及去離子水(H_2O)組成之洗淨液。

該洗淨液的溫度為20~100℃，而較佳為45℃。洗淨步驟之洗淨時間為8小時或更少；而較佳為10分鐘或更少。同時，該金屬層係由2層鈦或一氮化鈦，及鋁合金所組成。

本發明之上述目標及優點將藉由詳細描述較佳實施例及參考附圖而更清楚，其中：

第1圖顯示依本發明之一種洗淨液組成之金屬層侵蝕；

第2圖說明了依據傳統技藝及本發明之洗淨液之微粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

去除能力之比較圖；

第3及第4圖為掃描電子顯微鏡(SEM)圖以比較依據傳統技藝及本發明之洗淨液之去除聚合物能力；

第5圖顯示依據本發明之洗淨液之氫離子濃度；

第6圖顯示依據本發明之洗淨液之氫離子濃度隨時間之改變；及

第7圖顯示依據本發明之洗淨液隨時間之凹蝕侵蝕密度。

如本發明之洗淨液由含水的氨(NH_4OH)，甲醇(CH_3OH)，氫氟酸(HF)及去離子水(H_2O)所組成。

該含水的氨具有1~50%之純度，甲醇具有90~100%純度及氫氟酸具有1~60%純度。同時，該洗淨液之體積混合比例， $\text{NH}_4\text{OH}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 為1:1~50:0.1~50。 HF 的體積對應於 NH_4OH ， CH_3OH 及水之混合溶液為1~10,000ppm。

然後，當使用如本發明之洗淨液洗淨其上形成有金屬層之半導體受質時，侵蝕及去除聚合物及微粒之能之能力將於此述之。

第1圖顯示依如本發明之洗淨液之組成之金屬層侵蝕。

詳細地，顯示當使用由 NH_4OH ， CH_3OH 及水以體積比例1:10:1所形成之混合溶液及添加500~30,000ppm的 HF 而製成之洗淨液來洗淨其上形成有金屬層之半導體受質時，依所添加 HF 的量之侵蝕。在此，X軸代表 HF 之添加量而Y軸代表金屬層之侵蝕。金屬層之侵蝕增加直

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

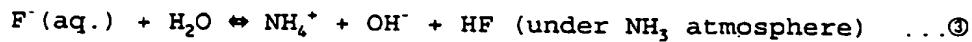
裝

訂

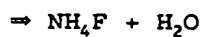
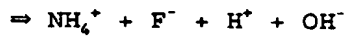
泉

五、發明說明 (4)

至 HF 達到 600~700ppm，但之後逐漸降低。若 HF 之添加量超過 2,000ppm，金屬層之侵蝕幾乎變為零。該反應可以下列關係解釋。



In ① and ②,



在關係式 ③ 中，氟離子 (F^-) 和水 (H_2O) 反應而產生氫氧根離子 (OH^-)，但該反應方向會依 NH_3 氣下之氫氟酸 (HF) 的量而改變。更詳細地，在 NH_3 氣體下，若 HF 的量很少 (600~700ppm 或更少)，反應正向進行而產生氫氧根離子。然而，若 HF 增加 (至 600~700ppm 或更多)，反應逆向進行而減少氫氧根離子 (一種 OH^- 消失反應)。因此，當 HF 的量增加，氫氧根離子的存在減少，因而減少金屬層之侵蝕。

第 2 圖顯示如傳統習知技藝及本發明之洗淨液之微粒去除能力之比較圖。

詳細地，本發明洗淨液之微粒去除能力和傳統洗淨液 NP-935 及 SC-1 比較。傳統洗淨液 NP-935 之微粒去除能力僅為 10%，而本發明之洗淨液為 80%。同時，和在傳統洗淨液中具有最好的去除能力之 SC-1 比較，本發明洗淨液之微粒去除能力和 SC-1 相似。

第 3 及第 4 圖為比較習知技藝及本發明之洗淨液之聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

本

五、發明說明(5)

合物去除能力之掃描電子顯微鏡(SEM)圖。

詳細地，聚合物係在以乾燥蝕刻法蝕刻金屬層時所產生。若聚合物在除去光電後仍未去除的話，會對後續之金屬層之澱積作用有不利之影響，即增加接觸阻力。因此，必需去除聚合物。若在其上具有金屬層之受質以本發明之洗淨液洗淨，本發明之洗淨液之聚合物去除能力不低於傳統洗淨液NP-295(第3圖)之能力，但顯示較高的能力，如第4圖所示。NP-935洗淨液一般在70℃的溫度進行超過30分鐘，及該洗淨液需用異丙基醇及去離子水沖洗約3分鐘，即使用NP-935需要一段長的操作時間。

相反地，如本發明之洗淨方法僅需1至10分鐘之沖洗操作及在20℃~100℃溫度，較佳45℃，之旋轉乾燥操作，該洗淨操作時間可縮短10分鐘以上。

接著，將敘述和隨時間之去除微粒及凹窪侵蝕密度有關之洗淨液之氫離子濃度。

第5圖顯示如本發明之洗淨液之氫離子濃度。

詳細地，當 NH_4OH 對 CH_3OH 對 H_2O 之體積比例為1:10:1時，在第5圖顯示依HF添加量而定之氫離子濃度(pH)。在添加HF前，pH值為11。然而，當添加HF時，pH逐漸降低，直至當HF約添加10,000ppm時pH約9。已知最適合去除微粒的pH值為9~10。因此，本發明洗淨液的pH值適合此目的。

第6圖顯示如本發明之洗淨液的氫離子隨時間之變化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(6)

詳細地，自如本發明之洗淨液生產開始，隨時間測試 pH 值之變化。參照第 6 圖，即使該洗淨液生產 8 小時候，pH 值亦無重大改變。更詳細地，在 8 小時後，起初 9.6 之 pH 值改變為 9.2。即，該洗淨液在 8 小時內完全進行其功效。然而，在 8 小時後，該溶液的組成物顯著的蒸發。因此，較佳另外添加組成該洗淨液之各個組成物。

第 7 圖顯示如本發明之洗淨液之隨時間的凹漣侵蝕。

詳細地，將具有金屬層的試樣浸於本發明的洗淨液，及觀察其凹漣密度 8 小時。凹漣侵蝕為一種侵蝕現象，其中在金屬的微粒範圍當地取走特定部分。在 8 小時中凹漣密度很少改變，其為該洗淨液之可取得的有效時間。用於本發明之試樣為澱積金屬層及流動金屬層。該二種金屬層的特徵並無差別，但微粒範圍之大小方面，流動金屬層約為澱積金屬層之 10 倍大。

本發明的洗淨溶液具有相當於傳統的 NP-935 之聚合物去除能力及相當於傳統 SC-1 之微粒去除能力。因此，該二操作，一直分別進行，可簡化成一個單一洗淨操作。本發明之洗淨液可藉由單純混合各別組成物而製成。同時，本發明之洗淨液能在短時間內去除聚合物及微粒，而不致蝕刻或破壞已洗淨之金屬表層。因此，因簡化了半導體裝置之洗淨方法，而降低了操作成本及增加了產量及可靠性。

雖本發明已詳細敘述，本敘述並不意謂以限制之觀點來闡釋。在參考本敘述時，說明實施例及發明的其他實施例的各種修正，將是習知技藝者所清楚的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

六、申請專利範圍

1. 用於洗淨半導體裝置之金屬層的一種洗淨溶液，其中該溶液由含水的氨 (NH_4OH)，甲醇 (CH_3OH)，氫氟酸 (HF) 及去離子水 (H_2O) 所組成， NH_4OH 對 CH_3OH 對 H_2O 之體積比例為 1 比 1~50 比 0.1~50，而對應於 NH_4OH ， CH_3OH 及 H_2O 之混合溶液之 HF 的體積為 1~10,000ppm。
2. 洗淨半導體裝置上的金屬層的一種方法，該方法包括使用由含水的氨 (NH_4OH) 甲醇 (CH_3OH)，氫氟酸 (HF) 及去離子水 (H_2O) 組成之一種洗淨液洗淨其上形成有該金屬層之該半導體受質的步驟。
3. 如申請專利範圍第 2 項之半導體裝置的一種洗淨方法，其中該洗淨液的溫度為 20~100℃。
4. 如申請專利範圍第 2 項之半導體裝置之一種洗淨方法，其中該洗淨步驟之洗淨時間為 1~10 分鐘。
5. 如申請專利範圍第 2 項之半導體裝置之一種洗淨方法，其中該金屬層由雙層之鈦及鋁合金製成。
6. 如申請專利範圍第 2 項之半導體裝置之一種洗淨方法，其中該金屬層由雙層之一氮化鈦及鋁合金製成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

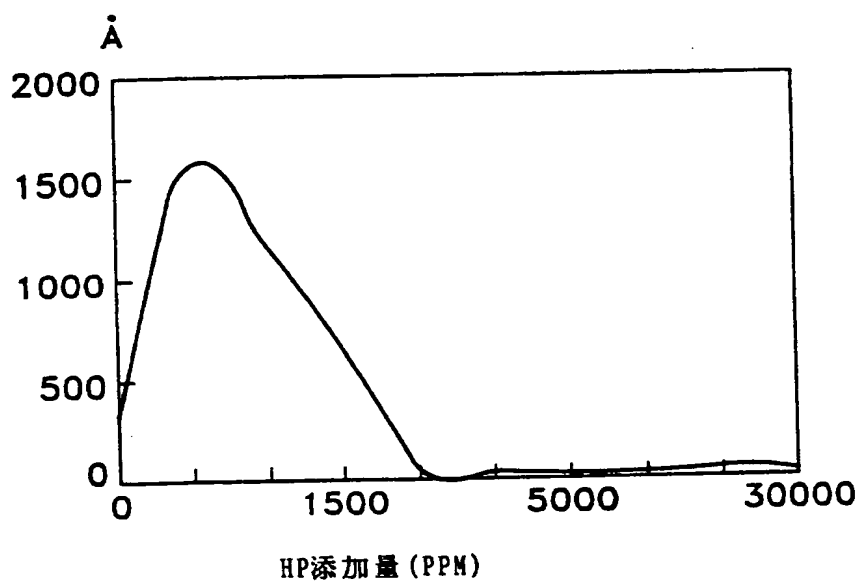
訂

水



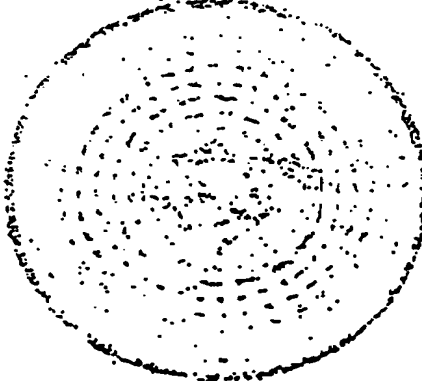

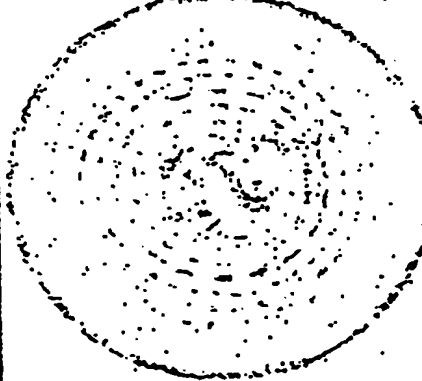

304901

85110022

第 1 圖



第 2 圖

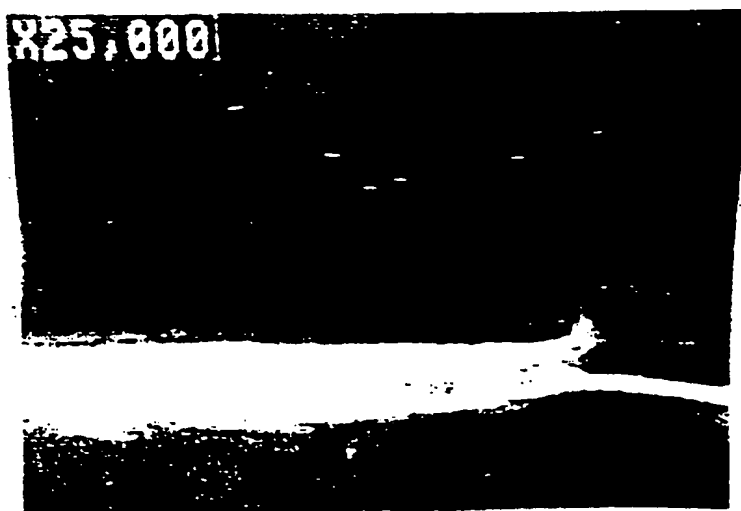
條件 溶液	乾膠片清理前	乾膠片清理後
NP-935 (習知技藝)		
本發明		
SC-1 (習知技藝)		

304901

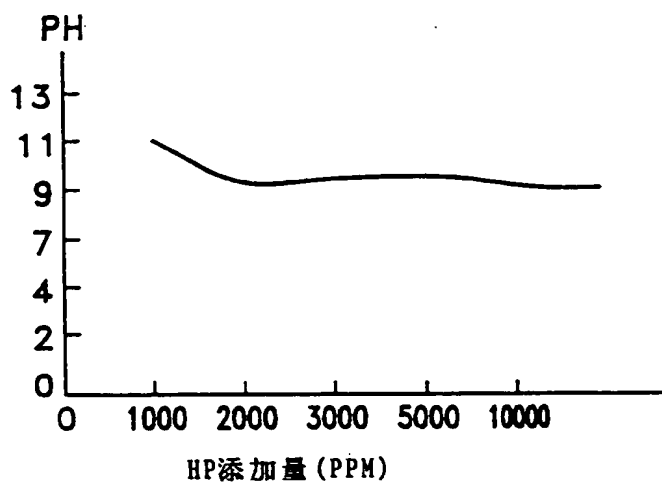
第 3 圖 (習知技藝)



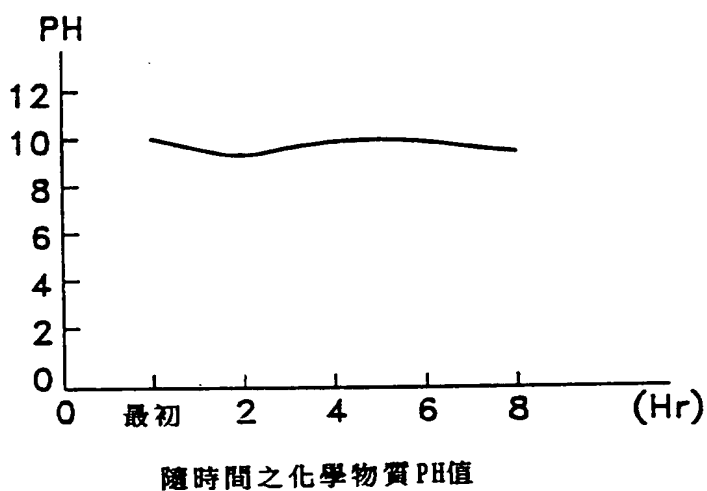
第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖

